

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3929973 A1

⑳ Aktenzeichen: P 39 29 973.2
㉑ Anmeldetag: 8. 9. 89
㉒ Offenlegungstag: 14. 3. 91

㉓ Int. Cl. 5:
A61 K 7/06

A 61 K 7/075
A 61 K 7/08
C 11 D 3/37
// (C08F 220/34,
220:04)(C08F 220/60,
220:04)

DE 3929973 A1

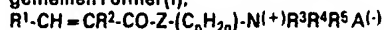
㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Müller, Reinhard, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Wisotzki,
Klaus-Dieter, Dr., 4132 Kamp-Lintfort, DE; Giede,
Karl; Thul, Jutta, 4010 Hilden, DE; Höffkes, Horst,
Dr.; Seidel, Kurt, 4000 Düsseldorf, DE; Matzik, Iduna,
Dr., 4300 Essen, DE; Schrader, Dieter, 4000
Düsseldorf, DE; Klenk, Adolf, Dr., 4048
Grevenbroich, DE; Dahmen, Kurt, Dr., 4050
Mönchengladbach, DE; Klimmek, Helmut, Dr., 4150
Krefeld, DE

㉖ Haarpflegemittel

Wäßrige Zubereitungen zur Haarbehandlung, die zwit-
terionische Polymerisate enthalten, die sich im wesentlichen
zusammensetzen aus

A) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der all-
gemeinen Formel (I),



in der R¹ und R² unabhängig voneinander stehen für Was-
serstoff oder eine Methylgruppe und R³, R⁴ und R⁵ unabhän-
gig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine
ganze Zahl von 2 bis 5 und A(-) das Anion einer organischen
oder anorganischen Säure ist
und

B) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II),
R⁶-CH=CR⁷-COOH

in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff
oder Methylgruppen sind,
verfügen über haaravivierende und frisurstabilisierende
Eigenschaften und entsprechen hinsichtlich der Naßkämm-
barkeit der behandelten Haare in ihrem Leistungsniveau den
kationischen Spülungen.

DE 3929973 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zubereitungen zur Haarbehandlung, die zwitterionische Polymerisate enthalten.

Haare weisen nach dem Waschen, Färben oder Dauerwellen häufig eine unbefriedigende Naß- und Trockenkämmbbarkeit auf, und das Lockenhaltevermögen der trockenen Haare ist unzureichend. Um diesem Mißstand abzuhelpfen, müssen entweder den Haarbehandlungsmitteln entsprechende Komponenten hinzugefügt oder die Haare anschließend einer separaten Behandlung mit diesen Substanzen, die dann üblicherweise in Form einer Spülung formuliert werden, unterzogen werden.

Als solche haareigenschaftsverbessernde Wirkstoffe werden häufig polymere Verbindungen eingesetzt.

Kationische Polymere, wie beispielsweise die aus den amerikanischen Patenten US 38 16 616 und US 34 72 840 bekannten Cellulosederivate, können zwar die Naßkämmbbarkeit deutlich verbessern, erzielen aber nur unbefriedigende haarfestigende und frisurstabilisierende Wirkungen.

Ebenfalls bekannt ist die Verwendung von zwitterionischen Polymeren, die anionische Gruppen, meist Carboxylgruppen, und quartäre Ammoniumgruppen im Molekül enthalten, in Haarbehandlungsmitteln. Beispielsweise beschreibt die DE-OS 21 50 557 die Verwendung von Polymerisaten zwitterionischer Monomere in Haarfestigungsmitteln. Auch aus DE-OS 28 17 369 war die Verwendung von Copolymerisaten aus Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylsäure und Methylmethacrylat in Haarfestigungsmitteln und Shampoos bekannt.

Diese für Haarbehandlungs- und Haarfestigungsmittel bekannten zwitterionischen Polymeren zeigen, insbesondere in Formulierungen mit anionischen Tensiden, den Nachteil, daß die haaravivierenden und haarfestigenden Eigenschaften im Verlaufe längerer Lagerzeit allmählich verlorengehen. Es wurde daher in der DE-OS 37 08 451 vorgeschlagen, zwitterionische Polymerisate, bestehend aus 30–70% Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen, 10–30% monomeren olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, 10–30% monomeren olefinisch ungesättigten Carbonsäureestern und 0–40% Monomeren mit tertiären Aminogruppen, zu verwenden. Diese Polymerisate sind gut verträglich mit anionischen und kationischen Tensiden und zeigen gute haaravivierende und frisurstabilisierende Eigenschaften.

Somit stehen zwar geeignete Polymerisate zur Verfügung, um die gewünschten Effekte auf dem Haar zu erzielen, doch sind diese aus mindestens 3 oder 4 Monomeren zusammengesetzt. Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an Polymerisation, die bei vergleichbaren Eigenschaften weniger komplex aufgebaut, das heißt aus einer geringeren Anzahl an unterschiedlichen Monomeren herstellbar sind.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß bestimmte zwitterionische Polymerisate aus Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen und monomeren Carbonsäuren naßkämmbbarkeitsverbessernde, haaravivierende und frisurstabilisierende Eigenschaften aufweisen, die bisher nur bei Polymerisaten mit einer größeren Anzahl unterschiedlicher Monomere bekannt waren. Weiterhin ist es mit diesen Polymerisaten möglich, Haarbehandlungsmittel auf der Basis von Anion- und/oder Amphotensiden zu formulieren, die von ihrer Wirkung auf die Naßkämmbbarkeit von Haaren in ihrem Leistungsniveau den bekannt guten kationischen Spülungen entsprechen.

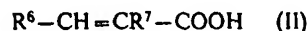
Gegenstand der Erfindung sind somit wäßrige, zwitterionische Polymerisate enthaltende Zubereitungen zur Haarbehandlung, dadurch gekennzeichnet, daß sich die zwitterionischen Polymerisate im wesentlichen zusammensetzen aus

A) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist und

B) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II)



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Geeignete Ausgangsmomere sind z. B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminoethylacrylamid, wenn Z eine NH-Gruppe bedeutet oder Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylacrylat, wenn Z ein Sauerstoffatom ist.

Die Herstellung der genannten Monomeren erfolgt nach bekannten Verfahren, wie sie z. B. in US-PS 38 78 247, DE-PS 28 19 735, DE-PS 28 36 520, DE-PS 34 02 599 oder CH-PS 4 64 891 beschrieben sind.

Die eine tertiäre Aminogruppe enthaltenden Monomeren werden dann in bekannter Weise quaterniert, wobei als Alkylierungsreagenzien Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat besonders geeignet sind. Die Quaternierungsreaktion kann in wäßriger Lösung oder im Lösungsmittel erfolgen. Geeignete Verfahren sind z. B. in DE-OS 33 30 326, DE-OS 25 37 378 oder DE-OS 32 44 274 beschrieben.

Vorteilhafterweise werden solche Monomeren der Formel (I) verwendet, die Derivate des Acrylamids oder Methacrylamids darstellen. Weiterhin bevorzugt sind solche Monomeren, die als Gegenionen Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ionen enthalten. Ebenfalls bevorzugt sind solche Monomeren der Formel (I), bei denen R^3 , R^4 und R^5 Methylgruppen sind.

Das Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid ist ein ganz besonders bevorzugtes Monomer der Formel (I).

Als monomere Carbonsäuren der Formel (II) eignen sich Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und 2-Methyl-crotonsäure. Bevorzugt werden Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere Acrylsäure, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen zwitterionischen Polymerisate werden aus Monomeren der Formeln (I) und (II) nach an sich bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt. Die Polymerisation kann entweder in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung erfolgen. Als Alkohole werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Isopropanol, verwendet, die gleichzeitig als Polymerisationsregler dienen. Der Monomerlösung können aber auch andere Komponenten als Regler zugesetzt werden, z. B. Ameisensäure oder Mercaptane, wie Thioethanol und Thioglykolsäure. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit Hilfe von radikalbildenden Substanzen. Hierzu können Redoxsysteme und/oder thermisch zerfallende Radikalbildner vom Typ der Azoverbindungen, wie z. B. Azoisobuttersäurenitril, Azo-bis-(cyanopentansäure) oder Azo-bis-(amidinopropan)dihydrochlorid verwendet werden. Als Redoxsysteme eignen sich z. B. Kombinationen aus Wasserstoffperoxid, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat sowie tertiäres Butylhydroperoxid mit Natriumsulfit, Natriumdithionit oder Hydroxylaminhydrochlorid als Reduktionskomponente.

Die Polymerisation kann isotherm oder unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt werden, wobei in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen durch die freiwerdende Polymerisationswärme der Temperaturbereich für den Ablauf der Reaktion zwischen 20 und 200°C schwanken kann, und die Reaktion gegebenenfalls unter dem sich einstellenden Überdruck durchgeführt werden muß. Bevorzugterweise liegt die Reaktionstemperatur zwischen 20 und 100°C.

Der pH-Wert während der Copolymerisation kann in einem weiten Bereich schwanken. Vorteilhafterweise wird bei niedrigen pH-Werten polymerisiert; möglich sind jedoch auch pH-Werte oberhalb des Neutralpunktes. Nach der Polymerisation wird mit einer wäßrigen Base, z. B. Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak, auf einen pH-Wert zwischen 5 und 10, vorzugsweise 6 bis 8, eingestellt. Nähere Angaben zum Polymerisationsverfahren können den Beispielen entnommen werden.

Als besonders wirksam haben sich solche Polymerisate erwiesen, bei denen die Monomeren der Formel (I) gegenüber den Monomeren der Formel (II) im Überschuß vorlagen. Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, solche Polymerisate zu verwenden, die aus Monomeren der Formel (I) und die Monomeren der Formel (II) in einem Molverhältnis von 60 : 40 bis 95 : 5, insbesondere von 75 : 25 bis 95 : 5, bestehen.

Die genannten zwitterionischen Polymerisate sind in den erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten. Die naßkämmbarkheitsverbessernde Wirkung der Polymerisate ist bereits bei niedrigen Konzentrationen sehr groß; die haaravivierenden und haarfestigenden Wirkungen werden dagegen in den meisten Fällen erst bei Konzentrationen oberhalb von etwa 1 Gew.-% beobachtet. Es ist daher besonders bevorzugt, die Polymerisate in Mengen von etwa 1 bis 5 Gew.-% einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen zwitterionischen Polymeren werden bevorzugt in wäßrigen Zubereitungen mit einem Gehalt an oberflächenaktiven Verbindungen verwendet. Als oberflächenaktive Verbindungen werden dabei anionische, zwitterionische, amphotere und/oder nichtionische Tenside bevorzugt.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind die Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie die Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe, von

- linearen Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x=0$ oder 1 bis 10 ist,
- Acylsarcosiden mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauriden mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionaten mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylestern mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylestern mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- linearen Alkansulfonaten mit 12 bis 18 C-Atomen,
- linearen Alpha-Olefinsulfonaten mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylestern von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfaten und Alkylpolyglykolethersulfaten der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x=0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-OS 37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-OS 37 23 254,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2—15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate- und Alkylpolyglykolethersulfate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-\text{COO}^{(-)}$ - oder $-\text{SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycine, beispielsweise das Kokosalkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat.

Unter amphoteren Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8-C_{18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-\text{CO}-\text{OH}$ - oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete amphotere Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylaminopropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarkosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Nichtionische Tenside sind vor allem die Anlagerungsprodukte von 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an bevorzugt lineare Alkohole mit 12 bis 18 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, an Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, an Fettsäurepartialglyceride, an Fettsäure-sorbitan-partialester, an Fettsäurealkanolamide und an Methylglucosid-Fettsäureester. Weitere geeignete nichtionogene Tenside sind Alkyl(oligo)-glucoside, Alkylaminoxid-Tenside und Fettsäurealkanolamide.

Auch kationische Tenside können in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sein, wenn sie mit den anderen Komponenten, z. B. anionischen Tensiden, verträglich sind. Solche kationischen Tenside sind z. B. aus DE-OS 34 42 175 bekannt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen oberflächenaktive Verbindungen in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Aufgrund ihrer guten haaravivierenden und haarfestigenden Eigenschaften sowie ihrer Verträglichkeit mit den üblichen, in Haarbehandlungsmitteln verwendeten Stoffen eignen sich die erfindungsgemäßen zwitterionischen Polymerisate als festigende und haaravivierende Komponente in allen gängigen wäßrigen Zubereitungen zur Reinigung und Pflege der Haare. Solche Zubereitungen können z. B. Haarshampoos, Haarnachspülmittel, Haarfestiger, Haar-Fönwellmittel sowie wäßrige Färbemittel, Dauerwellmittel oder Dauerwell-Fixiermittel sein.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen zur Reinigung und Pflege der Haare können daher neben den obligatorischen zwitterionischen Polymeren alle für den jeweiligen Anwendungszweck üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten.

Für Haarnachspülmittel sind dies z. B. kationische Tenside, insbesondere oberflächenaktive quartäre Ammoniumsalze, Fettalkohole mit 12 bis 22 C-Atomen, Fettsäurepartialglyceride, kosmetische Öl- und Fettkomponente und wasserlösliche Polymere mit verdickender Wirkung. Für Haarfestiger und Fönwellmittel sind dies z. B. ebenfalls kationische Tenside, kationische, nichtionogene oder anionische Polymere und niedere Alkohole. Haarfärbemittel enthalten direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffvorprodukte, anionische oder nichtionogene Tenside, Ammoniak oder Alkanolamine sowie ggf. Antioxidantien. Dauerwellfixiermittel enthalten ein Oxidationsmittel, z. B. H_2O_2 , H_2O_2 -Anlagerungsverbindungen oder Kaliumbromat, sowie anionische oder nichtionogene Tenside.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen weisen bevorzugt einen pH-Wert von 4 bis 10, insbesondere von 5 bis 9, auf.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn hierauf zu beschränken.

Beispiele

1. Herstellung eines Polymerisats aus Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid und Acrylsäure im Molverhältnis 3 : 1 (Polymerisat P1)

In einem Reaktor mit Impellerrührer, Heizung, Kühlung, Rückflußkühlung sowie einer Temperaturmeßvorrichtung wurden

201,17 kg Wasser,
89,59 kg einer 60gew.-%igen wäßrigen Lösung von Acrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid und
6,25 kg Acrylsäure

vorgelegt. Es stellte sich ein pH-Wert von 3,4 ein. Die Lösung wurde mit Stickstoff gespült und anschließend auf 60°C aufgeheizt. Dann wurden nacheinander die Lösungen aus

0,06 kg Azo-bis-(amidinopropan)dihydrochlorid in 1,00 kg Wasser,
0,024 kg Kaliumperoxodisulfat in 1,000 kg Wasser und
0,012 kg Natriumsulfit in 1,000 kg Wasser

dem Ansatz unter Rühren hinzugefügt. Hierbei fand nur eine leichte Erwärmung statt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80—85°C aufgeheizt und während 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit war die Polymerisation beendet. Die viskose Lösung wurde auf 30—40°C abgekühlt und mit 5,000 kg 45%iger wäßriger Natronlauge neutral gestellt.

Die klare, farblose Polymerlösung zeigte folgende Kenndaten:

pH-Wert: 6,9
 Trockensubstanz: 20%
 Produktviskosität: 13 800 mPa · s
 Grenzviskosität: 220 ml/g
 (in 10% NaCl-Lösung)

5

2. Anwendungsbeginn

2.1. Haarspülung No. 1

10

Komponenten	Gew.-%
Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄)poly(3EO)glykolether-sulfat, Na-Salz, 28%ige wäßrige Lösung	5,0
Kokosacyl(C _{12-C18})-aminopropyl-dimethylglycin, 30%ige wäßrige Lösung	1,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	2,5
Wasser, ad	100

15

Die Spülung liegt in Form einer trüben Lösung vor. Die Naßkämmbarkeit von mit dieser Spülung behandelten Haaren war sehr gut; eine Haarbelastung oder statische Aufladung der Haare wurde nicht beobachtet.

20

2.2. Haarspülung No. 2

25

Komponenten	Gew.-%
Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄)poly(3EO)glykolether-sulfat, Na-Salz, 28%ige wäßrige Lösung	5,0
Dehyton ^(R) AB 30 ¹⁾	1,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	2,5
Wasser, ad	100

30

¹⁾ Fettamin-Derivat mit Betainstruktur, ca. 30% Aktivsubstanz in Wasser, CTFA-Bezeichnung: Coco-Betaine (HENKEL).

35

Die Spülung liegt in Form einer trüben Lösung vor. Die Naßkämmbarkeit von mit dieser Spülung behandelten Haaren war sehr gut.

2.3. Haarspülung No. 3

40

Komponenten	Gew.-%
Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines C ₁₂₋₁₄ -Alkylpoly(3EO)glykolethers, Dinatriumsalz (40% Aktivsubstanz in Wasser), CTFA-Bezeichnung: Disodiumlaurethsulfosuccinate Texapon® K14 S spez. ²⁾	0,9
Dehyton® AB 30	1,2
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	1,0
Wasser, ad	2,5
	100

45

50

²⁾ Natriumlaurylmyristylethersulfat, ca. 30% Aktivsubstanz in Wasser (HENKEL).

55

Die Naßkämmbarkeit von mit dieser Spülung behandelten Haaren war gut bis sehr gut.

60

65

2.4. Haarspülung No. 4

	Komponenten	Gew.-%
5	Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines C ₁₂ -14-Alkylpoly(3EO)glykolesters, Dinatriumsalz (40% Aktivsubstanz in Wasser), CTFA-Bezeichnung: Disodiumlaurethsulfosuccinate	1,0
	Dehyton® AB 30	7,5
10	Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	2,5
	Wasser, ad	100

Die Spülung liegt in Form einer fast klaren Lösung vor. Die Naßkämmbarkeit von mit dieser Spülung behandelten Haaren war sehr gut.

2.5. Haarspülung No. 5

	Komponenten	Gew.-%
20	C ₁₆ -18-Fettalkohol	3,0
	Kokosacyl(C ₁₂ -C ₁₈)-aminopropyl-dimethylglycin, 30%ige wäßrige Lösung	8,0
25	Fettalkohol(C ₁₂ -14)poly(3EO)glykolether-sulfat, Na-Salz, 28%ige wäßrige Lösung	5,0
	Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	2,5
	Wasser, ad	100

Zur Herstellung dieser Haarspülung wurde die Mischung aus Tensiden und Polymerisat in die geschmolzene Fettphase gegeben und emulgiert. Die Naßkämmbarkeit von mit dieser Spülung behandelten Haaren war hervorragend.

2.6. Haarshampoo No. 1

	Komponenten	Gew.-%
35	Fettalkohol(C ₁₂ -14)poly(3EO)glykolether-sulfat, Na-Salz, 28%ige wäßrige Lösung	50,0
40	Kokosacyl(C ₁₂ -C ₁₈)-aminopropyl-dimethylglycin, 30%ige wäßrige Lösung	10,0
	Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	5,0
	Wasser, ad	100

Die Naßkämmbarkeit der mit dieser Zubereitung shampooierten Haare war hervorragend.

2.7. Haarshampoo No. 2

	Komponenten	Gew.-%
50	Fettalkohol(C ₁₂ -14)poly(3EO)glykolether-sulfat, Na-Salz, 28%ige wäßrige Lösung	45,0
55	Kokosacyl(C ₁₂ -C ₁₈)-aminopropyl-dimethylglycin, 30%ige wäßrige Lösung	15,0
	Akypo® RLM 100 NV ³⁾	5,0
	Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	5,0
60	Wasser, ad	100

³⁾ Wäßrige Lösung von C₁₂-14-Alkyl-O-(CH₂-CH₂-O)₁₀-CH₂-COONa, 22% Aktivsubstanz (CHEM-Y).

Bei Behandlung der Haare mit diesem Shampoo wurden diese nicht nur von Schmutz und Fett befreit, vielmehr erhielten die feuchten Haare eine ausgeprägte Avivage und die trockenen Haare Fülle und Volumen.

Zur Quantifizierung des durch das Polymerisat erzielten Effektes wurde eine 15 cm lange Haarsträhne (2 g) auf ein Glasrohr mit einem Außendurchmesser von 1,7 cm gewickelt, fixiert und mit 0,2 g des Shampoos behandelt. Anschließend wurde die Haarsträhne mit Wasser gespült und getrocknet. Ein Maß für die Stabilität

der nach dem Herausziehen des Glasstabes erhaltenen Locke ist der Curl-Retention-Wert. Der Curl-Retention-Wert ist definiert als $[(l-l_x)/(l-l_0)] \cdot 100\%$, wobei l die Länge der Haarsträhne (15 cm), l_0 die Länge der Haarlocke unmittelbar nach dem Trocknen und l_x die Länge der Haarlocke nach 48 h Lagerung in einem Trockenschrank bei konstanten Bedingungen (30°C, 40% relative Luftfeuchtigkeit) ist. Die mit dem erfindungsgemäßen Shampoo behandelten Locken wiesen einen Curl-Retention-Wert von 94,7% auf, während Locken, die mit einem gleichartigen Shampoo behandelt wurden, dem das Polymerisat P1 nicht zugesetzt worden war, nur einen Curl-Retention-Wert von 87,1% zeigten.

2.8. Haarshampoo No. 3

Komponenten	Gew.-%
Texapon® K14 5 spez.	15,0
Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines C ₁₂₋₁₄ -Alkylpolyglykol(3EO)ethers, Dinatriumsalz (40% Aktivsubstanz in Wasser), CTFA-Bezeichnung: Disodiumlaurethsulfosuccinate	12,0
Ethoxylierte (9EO)-Palmkernölfettsäure	1,0
Alkylglucosid APG-600	4,0
Dehyton® CB ⁵⁾	9,7
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	5,0
Wasser, ad	100

⁴⁾ Wäßrige Lösung von RO(Z)_x mit Z = Glucose, x = 1,4 und R = n-Alkyl(C₁₂₋₁₄), (50% Aktivsubstanz) (HORIZON).

⁵⁾ Wäßrige Lösung eines Fettamin-Derivates mit Betainstruktur, CTFA-Bezeichnung: Coco-Betaine (ca. 31% Aktivsubstanz, ca. 6,5% NaCl) (HENKEL).

Das Shampoo ist klar und farblos. Bei Behandlung der Haare mit diesem Shampoo erhielten diese eine ausgezeichnete Avivage.

2.9. Haarshampoo No. 4

Komponenten	Gew.-%
Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines C ₁₂₋₁₄ -Alkylpolyglykol(3EO)ethers, Dinatriumsalz (40% Aktivsubstanz in Wasser), CTFA-Bezeichnung: Disodiumlaurethsulfosuccinate	12,0
Ethoxylierte (9EO)-Palmkernölfettsäure	1,0
Dehyton® CB	10,0
Eucarol® TA ⁶⁾	20,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	1,2
Wasser, ad	100

⁶⁾ Wäßrige Lösung von Natriumlaureth-7-tartrat, 25% Aktivsubstanz (ROL).

Dieses klare Shampoo zeichnete sich bei guter Reinigungsleistung insbesondere durch einen ausgezeichneten Konditionierungseffekt aus.

2.10. Haarshampoo No. 5

Komponenten	Gew.-%
Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines C ₁₂₋₁₄ -Alkylpolyglykol(3EO)ethers, Dinatriumsalz (40% Aktivsubstanz in Wasser), CTFA-Bezeichnung: Disodiumlaurethsulfosuccinate	15,00
Dehyton® CB	12,0
Alkylglucosid APG-600	4,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	1,2
Wasser, ad	100

Dieses klare Shampoo verlieh den shampooierten Haaren eine sehr gute Naßkämmbarkeit.

Patentansprüche

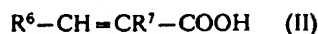
1. Wäßrige, zwitterionische Polymerisate enthaltende Zubereitungen zur Haarbehandlung, dadurch gekennzeichnet, daß sich die zwitterionischen Polymerisate im wesentlichen zusammensetzen aus

A) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist und

B) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II)



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppe sind.

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zwitterionischen Polymerisate aus Monomeren des Typs (A) und Monomeren des Typs (B) in einem Molverhältnis von 60 : 40 bis 95 : 5, insbesondere von 75 : 25 bis 95 : 5, bestehen.

3. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei den Monomeren des Typs (A) R^3 , R^4 und R^5 Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und $A^{(-)}$ ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist.

4. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere des Typs (A) Acrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid ist.

5. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere des Typs (B) Acrylsäure ist.

6. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die zwitterionischen Polymerisate in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten.

7. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine oberflächenaktive Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der anionischen, zwitterionischen, amphoteren und nichtionischen Tenside, enthalten.

8. Zubereitungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie die oberflächenaktiven Verbindungen in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten.

9. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von 4 bis 10, insbesondere von 5 bis 9, aufweisen.

10. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Haarshampoo oder Haarspülung formuliert sind.

11. Verwendung von Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Haarbehandlung.

Hair-care preparations

This invention relates to hair-treatment preparations containing zwitterionic polymers.

After washing, dyeing or permanent waving, hair often shows unsatisfactory wet and dry combability, in addition to which the curl retention capacity of dry hair is inadequate. To remedy this drawback, either appropriate components have to be added to the hair treatment preparations or the hair has to be subsequently subjected to a separate treatment with these substances which, for this purpose, are normally formulated as a rinse.

Polymeric compounds are frequently used as active substances of the type in question to improve the properties of hair.

Although cationic polymers, such as for example the cellulose derivatives known from US-PSS 3,816,616 and 3,472,840, are capable of distinctly improving wet combability, they only develop unsatisfactory hair-setting and style-holding effects.

The use of zwitterionic polymers containing anionic groups, mostly carboxyl groups, and quaternary ammonium groups in the molecule in hair-treatment preparations is also known. For example, DE-OS 21 50 557 describes the use of polymers of zwitterionic monomers in hair-setting preparations. The use of copolymers of dimethylaminoethyl methacrylate, acrylic acid and methyl methacrylate in hair-setting lotions and shampoos is also known from DE-OS 28 17 369.

These known zwitterionic polymers in hair-treatment and hair-setting preparations have the disadvantage, particularly in formulations with anionic surfactants, that their hair-conditioning and hair-setting properties are gradually lost in the event of prolonged storage. Accord-

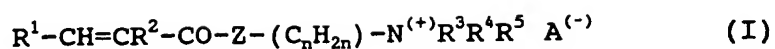
ingly, it was proposed in DE-OS 37 08 451 to use zwitter-
ionic polymers consisting of 30 to 70% monomers containing
quaternary ammonium groups, 10 to 30% monomeric olefinical-
ly unsaturated carboxylic acids, 10 to 30% monomeric
5 olefinically unsaturated carboxylic acid esters and 0 to
40% monomers containing tertiary amino groups. These
polymers are highly compatible with anionic and cationic
surfactants and have good hair-conditioning and style-
holding properties.

10 Although, therefore, suitable polymers are available
for obtaining the desired effects on the hair, these
polymers are made up of at least 3 or 4 monomers. Accord-
ingly, there is still a need for polymers which, for
comparable properties, are less complex in structure, i.e.
15 can be synthesized from a smaller number of different
monomers.

It has now surprisingly been found that certain
zwitterionic polymers of monomers containing quaternary
ammonium groups and monomeric carboxylic acids have wet-
20 combability-improving, hair-conditioning and style-holding
properties which, hitherto, have only been achieved with
polymers of a larger number of different monomers. In
addition, it is possible with these polymers to formulate
hair-treatment preparations based on anionic and/or amphi-
25 teric surfactants which, on the basis of their effect on
the wet combability of hair, correspond in their perform-
ance level to known cationic rinses.

Accordingly, the present invention relates to water-
based hair-treatment preparations containing zwitterionic
30 polymers, characterized in that the zwitterionic polymers
are essentially made up of

- A) monomers containing quaternary ammonium groups corre-
sponding to general formula (I)



in which R^1 and R^2 independently of one another represent hydrogen or a methyl group and R^3 , R^4 and R^5 independently of one another represent C_{1-4} alkyl groups, Z is an NH group or an oxygen atom, n is an integer of 2 to 5 and $A^{(-)}$ is the anion of an organic or inorganic acid

and

B) monomeric carboxylic acids corresponding to general formula (II)



in which R^6 and R^7 independently of one another are hydrogen or methyl groups.

Suitable starting monomers are, for example, dimethylaminoethyl acrylamide, dimethylaminoethyl methacrylamide, dimethylaminopropyl acrylamide, dimethylaminopropyl methacrylamide and diethylaminoethyl acrylamide in cases where Z is an NH group or dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl acrylate in cases where Z is an oxygen atom.

The monomers mentioned are prepared by known methods of the type described, for example, in US-PS 3,878,247, DE-PS 28 19 735, DE-PS 28 36 520, DE-PS 34 02 599 or CH-PS 464 891.

The monomers containing a tertiary amino group are then quaternized in known manner, methyl chloride, dimethyl sulfate or diethyl sulfate being particularly suitable alkylating reagents. The quaternization reaction may take place in aqueous solution or in a solvent. Suitable

processes are described, for example, in DE-OS 33 30 326, DE-OS 25 37 378 or DE-OS 32 44 274.

It is of advantage to use monomers corresponding to formula (I) which are derivatives of acrylamide or methacrylamide. Other preferred monomers are those which contain halide, methoxysulfate or ethoxysulfate ions as counterions. Monomers of formula (I), in which R^3 , R^4 and R^5 are methyl groups, are also preferred.

Acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride is a particularly preferred monomer of formula (I).

Suitable monomeric carboxylic acids corresponding to formula (II) are acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid and 2-methyl crotonic acid. Acrylic acid or methacrylic acid are preferred, acrylic acid being particularly preferred.

The zwitterionic polymers according to the invention are prepared from monomers corresponding to formulae (I) and (II) by polymerization processes known *per se*. The polymerization may be carried out either in aqueous solution or in aqueous/alcoholic solution. The alcohols used are C_{1-4} alcohols, preferably isopropanol, which simultaneously act as polymerization regulators. However, other components may be added to the monomer solution as regulators, including for example formic acid or mercaptans, such as thioethanol and thioglycolic acid. The polymerization is initiated by radical-forming compounds. Redox systems and/or thermally decomposing radical formers of the azo compound type, such as for example azoisobutyronitrile, azo-bis-(cyanopentanoic acid) or azo-bis-(amidinopropane)-dihydrochloride, may be used for this purpose. Suitable redox systems are, for example, combinations of hydrogen peroxide, potassium or ammonium peroxydisulfate and tertiary butyl hydroperoxide with sodium sulfite, sodium dithionite or hydroxylamine hydrochloride as reducing component.

The polymerization may be carried out isothermally or under adiabatic conditions, the reaction temperature being variable over the range from 20 to 200°C, depending on the concentrations used, through the heat of polymerization released. The reaction may have to be carried out under the excess pressure spontaneously established. The reaction temperature is preferably in the range from 20 to 100°C.

The pH value during the copolymerization may vary over a wide range. Polymerization is advantageously carried out at low pH values, although it may also be carried out at pH values above the neutral point. On completion of polymerization, the reaction mixture is adjusted to a pH value of 5 to 10 and preferably 6 to 8 with an aqueous base, for example sodium hydroxide, potassium hydroxide or ammonia. Further particulars of the polymerization process can be found in the Examples.

Polymers in which the monomers of formula (I) were present in an excess over the monomers of formula (II) have proved to be particularly effective. In a preferred embodiment of the invention, therefore, the polymers used consist of monomers corresponding to formula (I) and monomers corresponding to formula (II) in a molar ratio of 60:40 to 95:5 and, more particularly, 75:25 to 95:5.

The zwitterionic polymers mentioned are preferably present in the preparations according to the invention in quantities of 0.1 to 10% by weight, based on the preparation as a whole. The polymers are very effective in improving wet combability, even in low concentrations. By contrast, their hair-conditioning and hair-setting effects in most cases are only developed in concentrations above about 1% by weight. Accordingly, it is particularly preferred to use the polymers in quantities of about 1 to 5% by weight.

The zwitterionic polymers according to the invention

are preferably used in water-based preparations containing surface-active compounds. Preferred surface-active compounds are anionic, zwitterionic, amphoteric and/or non-ionic surfactants.

- 5 Suitable anionic surfactants for the hair-treatment preparations according to the invention are any anionic surface-active compounds suitable for use on the human body. They are characterized by a water-solubilizing anionic group such as, for example, a carboxylate, sulfate, sulfonate or phosphate group and a lipophilic alkyl group
10 containing about 10 to 22 carbon atoms. In addition, glycol ether or polyglycol ether groups, ester, ether and amide groups and also hydroxyl groups may be present in the molecule. Examples of suitable anionic surfactants are the
15 sodium, potassium and ammonium salts and the mono-, di- and trialkanolammonium salts - containing 2 or 3 carbon atoms in the alkanol group - of
- linear fatty acids containing 10 to 22 carbon atoms (soaps),
 - 20 - ether carboxylic acids corresponding to the formula $R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in which R is a linear C_{10-22} alkyl group and $x = 0$ or 1 to 10,
 - acyl sarcosides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
 - 25 - acyl taurides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
 - acyl isethionates containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
 - 30 - sulfosuccinic acid mono- and dialkyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and sulfosuccinic acid monoalkyl polyethoxyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and 1 to 6 ethoxyl groups.
 - linear alkanesulfonates containing 12 to 18 carbon
35 atoms,

- linear α -olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms,
- α -sulfofatty acid methyl esters of fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms,
- 5 - alkylsulfates and alkyl polyglycol ether sulfates corresponding to the formula $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in which R is a preferably linear alkyl group containing 10 to 18 carbon atoms and $x = 0$ or 1 to 12,
- mixtures of surface-active hydroxysulfonates according to DE-OS 37 25 030,
- 10 - sulfated hydroxyalkyl polyethylene and/or hydroxy-alkylene propylene glycol ethers according to DE-OS 37 23 254,
- esters of tartaric acid and citric acid with alcohols which are adducts of about 2 to 15 molecules ethylene oxide and/or propylene oxide with fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms.
- 15

Preferred anionic surfactants are alkyl sulfates and alkyl polyglycol ether sulfates containing 10 to 18 carbon atoms in the alkyl group and up to 12 glycol ether groups in the molecule.

20

Zwitterionic surfactants are surface-active compounds which contain at least one quaternary ammonium group and at least one $-COO^{(-)}$ or $-SO_3^{(-)}$ group in the molecule. Particularly suitable zwitterionic surfactants are the so-called betaines, such as N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example coconut oil alkyl N,N-dimethyl ammonium glycinate, N-acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example coconut oil acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl imidazolines containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl or acyl group and also coconut oil acylaminoethyl hydroxyethyl carboxymethyl glycinate.

25

30

Amphoteric surfactants are understood to be surface-active compounds which, in addition to a C_{8-18} alkyl or acyl

35

group, contain at least one free amino group and at least one -COOH- or -SO₃H- group in the molecule and which are capable of forming inner salts. Examples of suitable amphoteric surfactants are N-alkyl glycines, N-alkylamino-
5 propionic acids, N-alkylaminobutyric acids, N-alkyliminodipropionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkylamidopropyl glycines, N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkylamino-propionic acids and alkylaminoacetic acids containing about 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group.

10 Nonionic surfactants are, above all, the adducts of 2 to 20 mol ethylene oxide with preferably linear alcohols containing 12 to 18 carbon atoms, with alkylphenols containing 8 to 15 carbon atoms in the alkyl group, with fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms, with fatty acid
15 partial glycerides, with fatty acid sorbitan partial esters, with fatty alkanolamides and with methyl glucoside fatty acid esters. Other suitable nonionic surfactants are alkyl(oligo)glycosides, alkylamine oxide surfactants and fatty acid alkanolamides.

20 Cationic surfactants may also be present in the preparations according to the invention providing they are compatible with the other components, for example anionic surfactants. Such cationic surfactants are known, for example, from DE-OS 34 42 175.

25 The preparations according to the invention preferably contain surface-active compounds in quantities of 0.1 to 40% by weight, based on the preparation as a whole.

By virtue of their favorable hair-conditioning and hair-setting properties and their compatibility with the
30 substances typically used in hair-treatment preparations, the zwitterionic polymers according to the invention are suitable as setting and hair-conditioning components in any standard water-based hair-washing and hair-care preparations, such as for example shampoos, after-rinses, hair
35 setting lotions, hair setting gels and water-based color-

ing, permanent-wave and permanent-wave fixing preparations.

Accordingly, the water-based hair-washing and hair-care preparations according to the invention may contain any standard auxiliaries and additives for the particular application envisaged in addition to the compulsory zwitterionic polymers.

For hair rinses, such auxiliaries and additives are, for example, cationic surfactants, more particularly surface-active quaternary ammonium salts, fatty alcohols containing 12 to 22 carbon atoms, fatty acid partial glycerides, cosmetic oil and fatty components and water-soluble polymers having a thickening effect. For hair setting lotions and hair setting gels, the auxiliaries and additives in question are, for example, cationic surfactants, cationic, nonionic or anionic polymers and lower alcohols. Hair-dyeing preparations contain substantive dyes or oxidation dye precursors, anionic or nonionic surfactants, ammonia or alkanolamines and, optionally, antioxidants. Permanent-wave fixing preparations contain an oxidizing agent, for example H_2O_2 , H_2O_2 adducts or potassium bromate, and also anionic or nonionic surfactants.

The preparations according to the invention preferably have a pH value of 4 to 10 and, more preferably, 5 to 9.

The following Examples are intended to illustrate the invention without limiting it in any way.

Examples

1. Preparation of a polymer of acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride and acrylic acid in a molar ratio of 3:1 (polymer P1).

201.17 kg water, 89.59 kg of a 60% by weight aqueous solution of acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride and 6.25 kg acrylic acid were introduced into a reactor

equipped with an impeller stirrer, a heating and cooling system, a reflux condenser and a temperature measuring instrument. A pH value of 3.4 was spontaneously established. The solution was purged with nitrogen and then heated to 60°C. Solutions of 0.06 kg azo-bis-(amidinopropane)-dihydrochloride in 1.00 kg water, 0.024 kg potassium peroxodisulfate in 1,000 kg water and 0.012 kg sodium disulfite in 1,000 kg water were then successively added to the mixture with stirring. Only slight heating occurred. The reaction mixture was heated to 80 - 85°C and kept at that temperature for 4 hours. The polymerization was then terminated. The viscous solution was cooled to 30-40°C and neutralized with 5,000 kg 45% aqueous sodium hydroxide.

The clear colorless polymer solution had the following characteristic data: pH value 6.9, dry matter 20%, product viscosity 13,800 mPa·s, intrinsic viscosity 220 ml/g (in 10% NaCl solution).

2. Applications Examples

2.1. Hair rinse No. 1

Components	% by weight
Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) poly(3EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
Coconut oil acyl(C ₁₂₋₁₈)aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	1.0
Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
Water	ad 100

The rinse is in the form of a cloudy solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good. No adverse effect on the hair or static charging of the hair was observed.

2.2 Hair rinse No. 2

Components	% by weight
5 Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) poly(3 EO) glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
Dehyton® AB 30 ¹	1.0
Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
Water	ad 100
10	
¹ Fatty amine derivative of betaine structure, approx. 30% active substance in water, CTFA name: coco-betaine (HENKEL)	

15 The rinse is in the form of a cloudy solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good.

2.3 Hair rinse No. 3

20	Components	% by weight
25	Sulfosuccinic acid semiester based on a C ₁₂₋₁₄ alkyl poly(3 EO)glycol ether, di- sodium salt (40% active substance in water, CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	0.9
	Texapon® K14 S spez. ²	1.2
	Dehyton® AB 30	1.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
	Water	ad 100
30		
	² Sodium lauryl myristyl ether sulfate, approx. 30% active substance in water (HENKEL)	

35 The wet combability of hair treated with this rinse was good to very good.

2.4 Hair rinse No. 4

	Components	% by weight
5	Sulfosuccinic acid semiester based on a C ₁₂₋₁₄ alkyl poly(3 EO)glycol ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	1.0
	Dehyton® AB 30	7.5
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
10	Water	ad 100

The rinse is present in the form of an almost clear solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good.

15

2.5 Hair rinse No. 5

	Components	% by weight
	C ₁₆₋₁₈ fatty alcohol	3.0
20	Coconut oil acyl(C ₁₂₋₁₈)aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	8.0
	Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
25	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
	Water	ad 100

To prepare this hair rinse, the mixture of surfactants and polymer was introduced into the molten fat phase and emulsified therein. The wet combability of hair treated with this rinse was excellent.

30

2.6 Hair shampoo No. 1

35	Components	% by weight
	Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	50.0
	Coconut oil acyl(C ₁₂₋₁₈)aminopropyl di-	

methyll glycine, 30% aqueous solution	10.0
Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
Water	ad 100

5 The wet combability of hair shampooed with this preparation was excellent.

2.7 Hair shampoo No. 2

10	Components	% by weight
	Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	45.0
	Coconut oil acyl(C ₁₂₋₁₈)aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	15.0
15	Akypo® RLM 100 NV ³	5.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
	Water	ad 100

20 ³ Aqueous solution of C₁₂₋₁₄ alkyl-O-(CH₂-CH₂-O)₁₀-CH₂-COONa, 22% active substance (CHEM-Y)

This shampoo not only freed the hair from soil and grease, it also had a distinct conditioning effect on wet hair and left dry hair with body and volume.

25 To quantify the effect obtained by the polymer, a 15 cm long strand of hair (2 g) was wound onto a glass tube having a external diameter of 1.7 cm, fixed and treated with 0.2 g of the shampoo. The hair strand was then rinsed with water and dried. A measure of the stability of the

30 curl obtained after withdrawal of the glass rod is the curl retention value. The curl retention value is defined as $[(l-l_x)/(l-l_0)] * 100\%$ where l is the length of the hair strand (15 cm), l_0 is the length of the hair curl immediately after drying and l_x is the length of the hair curl after

35 storage for 48 h under constant conditions (30°C/40% relative air humidity) in a drying cabinet. The curls

treated with the shampoo according to the invention had a curl retention value of 94.7% whereas curls treated with a similar shampoo to which polymer P1 had not been added showed a curl retention of only 87.1%.

5

2.8 Hair shampoo No. 3

Components	% by weight
Texapon® K14 S spez.	15.0
10 Sulfosuccinic acid semiester based on a C ₁₂₋₁₄ alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	12.0
15 Ethoxylated (9 EO) palm kernel oil fatty acid	1.0
Alkyl glucoside APG-600	4.0
Dehyton® CB ⁵	9.7
Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
Water	ad 100
20 ⁴ Aqueous solution of RO(Z) _x with Z = glucose, x = 1.4 and R = n-alkyl(C ₁₂₋₁₄), (50% active substance) (HORIZON)	
25 ⁵ Aqueous solution of a fatty amine derivative of betaine structure, CTFA name: coco-betaine (approx. 31% active substance, approx. 6.5% NaCl) (HENKEL)	

The shampoo is clear and colorless. This shampoo had an excellent conditioning effect on the hair.

30

2.9 Hair shampoo No. 4

Components	% by weight
35 Sulfosuccinic acid semiester based on a C ₁₂₋₁₄ alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	12.0
Ethoxylated (9 EO) palm kernel oil fatty	

	acid	1.0
	Dehyton CB	10.0
	Eucarol® TA ⁶	20.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	1.2
5	Water	ad 100

⁶ Aqueous solution of sodium laureth-7-tartrate, 25% active substance (ROL)

10 This clear shampoo was distinguished in particular by an excellent conditioning effect coupled with a good cleaning effect.

2.10 Hair shampoo No. 5

15

Components	% by weight
Sulfosuccinic acid semiester based on a C ₁₂₋₁₄ alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	15.0
Dehyton® CB	12.0
Alkyl glucoside APG-600	4.0
Polymer P1 (20% active substance in water)	1.2
Water	ad 100

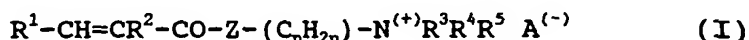
25

This clear shampoo left the shampooed hair with very good wet combability.

CLAIMS

1. Water-based hair-treatment preparations containing zwitterionic polymers, characterized in that the zwitterionic polymers are essentially made up of

- 5 A) monomers containing quaternary ammonium groups corresponding to general formula (I)



10 in which R^1 and R^2 independently of one another represent hydrogen or a methyl group and R^3 , R^4 and R^5 independently of one another represent C_{1-4} alkyl groups, Z is an NH group or an oxygen atom, n is an integer of 2 to 5 and $A^{(-)}$ is the anion of an organic or inorganic acid

and

- 20 B) monomeric carboxylic acids corresponding to general formula (II)



- 25 in which R^6 and R^7 independently of one another are hydrogen or methyl groups.

2. Preparations as claimed in claim 1, characterized in that the zwitterionic polymers consist of monomers of type (A) and monomers of type (B) in a molar ratio of 60:40 to 95:5 and, more particularly, 75:25 to 95:5.

3. Preparations as claimed in claim 1 or 2, characterized in that, in the monomers of type (A), R^3 , R^4 and R^5 are methyl groups, Z is an NH group and $A^{(-)}$ is a halide, methoxysulfate or ethoxysulfate ion.

4. Preparations as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the monomer of type (A) is acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride.
5. Preparations as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the monomer of type (B) is acrylic acid.
6. Preparations as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that they contain the zwitterionic polymers in quantities of 0.1 to 10% by weight and more particularly in quantities of 1 to 5% by weight, based on the preparation as a whole.
7. Preparations as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that they contain at least one surface-active compound selected from the group of anionic, zwitterionic, amphoteric and nonionic surfactants.
8. Preparations as claimed in claim 7, characterized in that they contain the surface-active compounds in quantities of 0.1 to 40% by weight, based on the preparation as a whole.
9. Preparations as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that they have a pH value of 4 to 10 and, more particularly, 5 to 9.
10. Preparations as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that they are formulated as shampoos or rinses.
11. The use of the preparations claimed in any of claims 1 to 10 for the treatment of hair.